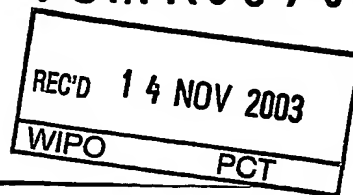




PCT/FR03/02497



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 19 AOUT 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

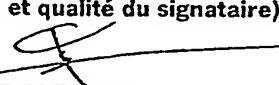

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 13 AOÛT 2002 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0210273 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 13 AOÛT 2002		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE ESSON Jean-Pierre RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle Centre de Recherches de Lyon BP 62 69192 SAINT-FONS CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 02116			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composition polyamide ignifugée			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA ENGINEERING PLASTICS S.r.l.	
Prénoms			
Forme juridique		S.r.l.	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse		Via 1° Maggio, 80	
Rue			
Code postal et ville		20020	CERIANO LAGHETTO (MI)
Pays		ITALIE	
Nationalité		Italienne	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 13 AOUT 2002 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0210273 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		R 02116	
6 MANDATAIRE			
Nom		ESSON	
Prénom		Jean-Pierre	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		30 novembre 1999	
Adresse	Rue	Direction de la Propriété Industrielle Centre de recherches de Lyon - BP 62	
	Code postal et ville	69192	SAINT-FONS CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		04.72.89.69.52	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		04.72.89.69.68	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Païement échelonné de la redevance		Païement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)  ESSION Jean-Pierre		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  F. FAVRE	

Composition polyamide ignifugée

5 La présente invention concerne une composition ignifugée comprenant au moins un polyamide étoile et un système d'ignifugation comprenant un phosphinate et un produit de réaction de la mélamine. Une telle composition permet d'obtenir des articles présentant une faible propagation des flammes lorsqu'ils entrent en combustion ainsi que des propriétés mécaniques satisfaisantes. Cette composition est notamment utile pour la
10 réalisation d'articles moulés employés dans le domaine de la connectique électrique ou électronique.

Les compositions à base de résine polyamide sont utilisées pour la réalisation d'articles par différents procédés de mise en forme désignés par le terme générique "moulage". Ces
15 articles sont utilisés dans de nombreux domaines techniques.

Parmi ceux-ci, la réalisation de pièces de systèmes électriques ou électroniques est une application importante requérant des propriétés particulières. Ainsi, ces pièces doivent présenter des propriétés mécaniques élevées mais également des propriétés de résistance
20 chimique, d'isolation électrique, ainsi qu'une bonne ignifugation lorsque ces pièces rentrent en combustion.

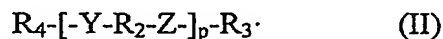
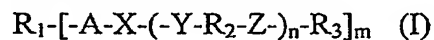
L'ignifugation des compositions à base de résine polyamide linéaires a été étudiée depuis très longtemps. Ainsi, les ignifugeants principaux utilisés sont le phosphore rouge, les
25 composés halogénés tels que les polybromodiphényles, les polybromodiphénoxydes, les polystyrènes bromés, des composés organiques azotés appartenant à la classe des triazines telles que la mélamine ou ses dérivés comme le cyanurate de mélamine et plus récemment les phosphates, polyphosphates et pyrophosphates de mélamine, les acides organo-phosphoreux et leurs sels, en particulier en association avec des polymères
30 thermoplastiques, tels que des polyamides linéaires (DE-A-2 252 258, DE-A-2 447 727 et US 6,255,371).

On recherche de manière constante des agents ignifugeants ayant des propriétés d'ignifugation de plus en plus élevée. Par ailleurs, les ignifugeants, utilisées généralement dans des quantités importantes conduisent à des problèmes de mise en forme des pièces. De plus, certains ignifugeants contenant des halogènes ou du phosphore rouge peuvent
5 générer des gaz ou vapeurs toxiques lors de la combustion de la composition polyamide. En outre, les ignifugeants sont connus pour être instables à des températures élevées. Ainsi, une partie des ignifugeants se dégrade lors du procédé de fabrication du polyamide, diminuant ainsi leur efficacité ignifugeante.

- 10 Il existe ainsi un besoin de compositions à base de polyamide pour la réalisation d'articles moulés ayant des propriétés mécaniques satisfaisantes et une bonne ignifugation, tout en évitant les inconvénients mentionnés précédemment.

La présente invention concerne une composition, notamment destiné à la fabrication
15 d'articles moulés, comprenant au moins :

a) une matrice polyamide à base de polyamide étoile comprenant des chaînes macromoléculaires répondant aux formules suivantes:



20

dans lesquelles :

- Y est le radical : $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$ quand X et Z représentent le radical : $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$;

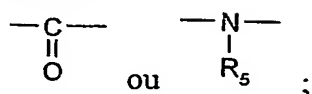
- Y est le radical : $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$ quand X et Z représentent le radical : $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$;

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant
25 comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 10 atomes de carbone ;

- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique, préférentiellement de 2 à 6 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes ;

30 - R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, préférentiellement de 6 à 12 atomes de carbone ;

- R₃ et R₄ représentent indépendamment l'un de l'autre l'hydrogène et/ou un radical hydrocarboné comprenant un groupement :



- R₅ représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 6 atomes de carbone ;

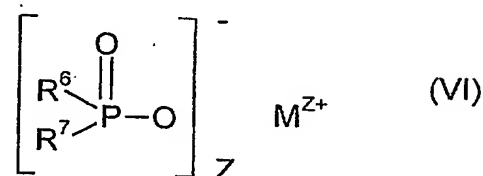
-m représente un nombre entier compris entre 3 et 8 (bornes incluses), préférentiellement entre 3 et 4 ;

-n représente un nombre entier compris entre 100 et 200 (bornes incluses), préférentiellement entre 150 et 200 ; et

-p représente un nombre entier compris entre 100 et 200 (bornes incluses), préférentiellement entre 150 et 200 ; et

b) un système d'ignifugation comprenant au moins :

- un composé (F1) de formule (VI) :



dans lequel :

- R₆ et R₇ sont identiques ou différents et représentent une chaîne alkyle linéaire ou branchée comprenant de 1 à 6 atomes de carbones, préférentiellement de 1 à 3 atomes de carbones, et/ou un radical aryle ;

- M représente un ion calcium, magnésium, aluminium et/ou zinc, préférentiellement un ion magnésium et/ou aluminium ;

- Z représente 2 ou 3, préférentiellement 3 ; et

- un composé (F2) qui est un produit de réaction entre l'acide phosphorique et la mélamine et/ou un produit de réaction entre l'acide phosphorique et un produit condensé de la mélamine.

Le polyamide étoile selon l'invention est notamment décrit dans le brevet US6160080, cité ici à titre de référence.

La demanderesse a découvert de manière tout à fait surprenante que les polyamides étoiles et le système d'ignifugation particulier selon l'invention agissent en synergie dans la composition permettant d'obtenir des articles présentant une faible propagation des flammes, de bonnes propriétés mécaniques et une bonne stabilité thermique par rapport
 5 aux compositions de l'art antérieur comprenant des polyamides linéaires.

Préférentiellement, la composition selon l'invention comprend de 30 à 99 % en poids de polyamide étoile, préférentiellement de 30 à 77 %, par rapport au poids total de la composition.

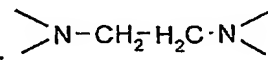
10

Le radical R_1 peut être un radical choisi parmi le groupe cycloaliphatique, arylaliphatique, et aliphatique linéaire. Préférentiellement, dans ce cas là, le rapport massique entre le poids de chaînes polymériques de formule (I) et le poids total de chaînes polymériques de formules (I) et (II) est compris entre 0,10 et 1.

15

Le radical R_1 peut être un radical aromatique. Préférentiellement, dans ce cas là, le rapport massique entre le poids de chaînes polymériques de formule (I) et le poids total de chaînes polymériques de formules (I) et (II) est inférieur à 1, de préférence inférieur à 0,9.

20 R_1 peut représenter un radical choisi parmi le radical cyclohexanontétrayle, le radical 1,1,1-triyle propane, le radical 1,2,3-triyle propane et le radical :



Comme autres radicaux R_1 convenables pour l'invention, on peut citer, à titre d'exemple, les radicaux trivalents de phényle et cyclohexanyle substitués ou non, les radicaux tétravalents de diaminopolyméthylène avec un nombre de groupes méthylène compris
 25 avantageusement entre 2 et 12 tels que le radical provenant de l'EDTA (acide éthylène diamino tétracétique), les radicaux octovalents de cyclohexanonyl ou cyclohexadinonyl, et les radicaux provenant de composés issus de la réaction des polyols tels que glycol, pentaérythritol, sorbitol ou mannitol avec l'acrylonitrile.

30

Généralement, les radicaux R_2 sont des restes d'acides aminés ou de lactames. R_2 peut être un radical pentaméthylénique. Dans ce mode de réalisation le polyamide a une structure

type polycaproamide ou PA 6. D'autres radicaux R_2 peuvent être utilisés tels que les radicaux undécaméthylénique qui conduisent à un polyamide à structure type PA 12. Il est également possible d'obtenir des polyamides présentant des radicaux R_2 comprenant 8 ou 10 atomes de carbone correspondant respectivement à des polyamides de structure type PA9 et PA11.

Le radical A, de préférence, est un radical méthylénique ou polyméthylénique tel que les radicaux éthyle, propyle ou butyle, ou un radical polyoxyalkylénique tel que le radical polyoxyéthylénique.

10

Ainsi, les chaînes polymériques de formule (I) définissent un polyamide étoile comprenant des branches polyamides de type PA 6 dans un des modes de réalisation préférés de l'invention, et un noyau central constitué par un noyau cycloaliphatique.

Ces chaînes polymériques de formule (I) sont, dans un des modes préférés de l'invention, en mélange avec des chaînes polyamides linéaires de formule (II). La longueur ou le poids moléculaire des chaînes linéaires de formule (II) ou des branches du polyamide étoile peut être élevé. Ainsi, le polymère linéaire comme la chaîne de chaque branche du polymère étoile présente un \overline{Mn} avantageusement supérieur à 5 000.

20

Le système d'ignifugation selon la présente invention comporte les composés F1 et F2. Un tel système d'ignifugation est notamment décrit dans le brevet US 6255371. La composition contient préférentiellement de 1 à 70 % en poids du système d'ignifugation selon l'invention, préférentiellement de 5 à 40 %, encore plus préférentiellement de 10 à 30 %, par rapport au poids total de la composition. Préférentiellement, le rapport en poids des composés F1 et F2 est respectivement compris entre 1 :1 et 4 :1.

25

R_6 et R_7 du composé F1 de formule (VI) peuvent être identiques ou différents et représenter un méthyle, éthyle, n-propyl, isopropyl, n-butyl, ter-butyl, n-pentyl et/ou aryle tel qu'un phényle par exemple. M est préférentiellement un ion aluminium. L'acide phosphinique du composé F1 peut être choisi par exemple parmi le groupe constitué par l'acide diméthyl phosphinique, l'acide éthylméthyl phosphinique, l'acide diéthyl

30

phosphinique et l'acide méthyl-n-propyl phosphinique, ou leur mélange. Différents acides phosphoniques peuvent être utilisés en combinaison.

Les sels d'acide phosphinique selon l'invention peuvent être préparés selon les méthodes
5 usuelles bien connues de l'homme du métier, telle que par exemple celle décrite dans le brevet EP 0699708. Les sels d'acide phosphinique selon l'invention peuvent être utilisés sous différentes formes dépendantes de la nature du polymère et des propriétés désirées. Par exemple, pour obtenir une bonne dispersion dans le polymère, un sel d'acide phosphinique peut être sous forme de fines particules.

10

Le composé F2 est un produit de réaction entre l'acide phosphorique et la mélamine et/ou un produit de réaction entre l'acide phosphorique et un produit condensé de la mélamine. Différents composés F2 peuvent être utilisés en combinaison. Les produits condensés de la mélamine sont par exemple la mélam, la mélem et la mélom. On peut également utiliser
15 des composés encore plus condensés. Préférentiellement, le composé F2 peut être choisi par exemple parmi le groupe constitué par les produits de réaction suivants : polyphosphate de mélamine, polyphosphate de mélam, et polyphosphate de mélem, ou leur mélange. Il est particulièrement préférable d'utiliser un polyphosphate de mélamine ayant des chaînes d'une longueur supérieure à 2, et en particulier supérieure à 10.

20

Ces composés sont notamment décrit dans le brevet WO 9839306. Les composés F2 peuvent être également obtenus par des procédés autres que ceux basés sur la réaction directe avec un acide phosphorique. Par exemple, le polyphosphate de mélamine peut être
25 préparé par réaction de la mélamine avec de l'acide polyphosphorique (voir WO 9845364), mais également par condensation du phosphate de mélamine et du pyrophosphate de mélamine (voir WO 9808898).

30

La composition selon l'invention peut également comprendre des charges de renfort bien connues de l'homme du métier et choisies parmi le groupe comprenant des fibres de verre, des fibres de carbone, des fibres minérales, des fibres céramiques, des fibres organiques thermorésistantes comme les fibres en polyphthalamide et des charges minérales telles que la wollastonite, le kaolin, l'argile, la silice et le mica, et des nanocharges minérales telles

que la montmorillonite et l' α -Zr phosphate ; ou leurs mélanges. Les fibres de verre sont particulièrement préférées selon l'invention.

Les fibres de verre préférentiellement utilisées sont des fibres de verre pour polyamide, ayant, par exemple, un diamètre moyen compris entre 5 et 20 μm , préférentiellement entre 10 et 14 μm , telles que par exemple les fibres de verre CS123D-10C (Owens Corning Fibreglass), CS1103 (Owens Corning Fibreglass) et CS983 (Vetrotex) et CS99B (Vetrotex).

Les charges de renfort peuvent représenter de 0 à 80 %, préférentiellement de 5 à 55 %, encore plus préférentiellement de 10 à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs additifs habituellement utilisés par un homme du métier dans les compositions à base de polyamide utilisées pour la fabrication d'articles moulés. Ainsi, on peut citer à titre d'exemple d'additifs les stabilisants thermiques, les agents de moulage tels que le calcium stéarate, les stabilisants U.V., les antioxydants, les lubrifiants, les réducteurs d'abrasion, les pigments, colorants, plastifiants, les promoteurs de marquage au laser ou des agents modifiant la résilience. A titre d'exemple, les antioxydants et stabilisants chaleur sont, par exemple, des halogénures d'alcalins, des halogénures de cuivre, les composés phénoliques stériquement encombrés, les phosphites organiques et les amines aromatiques. Les stabilisants U.V. sont généralement des benzotriazoles, des benzophénones ou des HALS en association avec des antioxydants.

25

La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs agents ignifugeants ou agents synergiques au système d'ignifugation tels que par exemple ceux choisis parmi le groupe suivant : les composés inorganiques et/ou des produits minéraux choisis parmi : les zéolites, la poudre de céramique, l'hydroxyde de magnésium, les hydrotalcites, les carbonates de magnésium et les autres carbonates alcalino-terreux, l'oxyde de zinc, le stannate de zinc, l'hydroxystannate de zinc, le phosphate de zinc, le borate de zinc, le sulfide de zinc, l'hydroxyde d'aluminium, le phosphate d'aluminium et le phosphore rouge, les composés organiques azotés appartenant à la classe des triazines

30

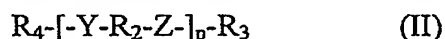
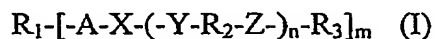
telles que la mélamine ou ses dérivés comme le cyanurate de mélamine, les phosphates, polyphosphates et pyrophosphates de mélamine et la melem, les acides organophosphoreux et leurs sels. Ces agents sont notamment mentionnés dans les brevets US 6344158, US6255371 et US6365071.

5

La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'une composition ignifugée selon l'invention dans lequel on mélange, par exemple à l'extrusion, au moins :

a) un polyamide étoile comprenant des chaînes macromoléculaires répondant aux formules suivantes:

10



dans lesquelles :

- Y est le radical : $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$ quand X et Z représentent le radical : $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$;

15

- Y est le radical : $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$ quand X et Z représentent le radical : $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$;

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 10 atomes de carbone ;

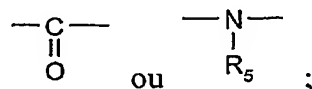
20

- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique, préférentiellement de 2 à 6 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes ;

- R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, préférentiellement de 6 à 12 atomes de carbone ;

25

- R₃ et R₄ représentent indépendamment l'un de l'autre l'hydrogène et/ou un radical hydrocarboné comprenant un groupement :



- R₅ représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 6 atomes de carbone ;

30

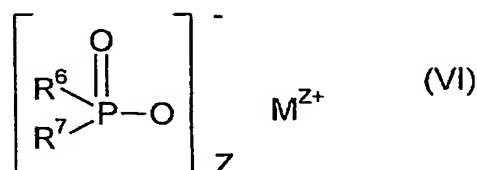
-m représente un nombre entier compris entre 3 et 8 (bornes incluses), préférentiellement entre 3 et 4 ;

-n représente un nombre entier compris entre 100 et 200 (bornes incluses),
préférentiellement entre 150 et 200 ; et

-p représente un nombre entier compris entre 100 et 200 (bornes incluses),
préférentiellement entre 150 et 200 ; et

5 b) un système d'ignifugation comprenant au moins :

- un composé (F1) de formule (VI) :



dans lequel :

- R₆ et R₇ sont identiques ou différents et représentent une chaîne alkyle linéaire ou
10 branchée comprenant de 1 à 6 atomes de carbones, préférentiellement de 1 à 3 atomes de
carbones et/ou un radical aryle ;

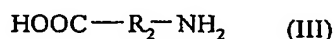
- M représente un ion calcium, magnésium, aluminium et/ou zinc, préférentiellement
un ion magnésium et/ou aluminium ;

- Z représente 2 ou 3, préférentiellement 3 ; et

15 - un composé (F2) qui est un produit de réaction entre l'acide phosphorique et la
mélamine et/ou un produit de réaction entre l'acide phosphorique et un produit condensé
de la mélamine.

Préférentiellement, le polyamide étoile est obtenu à partir des monomères de formule :

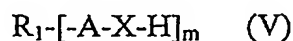
20



et/ou un lactame de formule :



25 en présence d'un composé polyfonctionnel de formule :

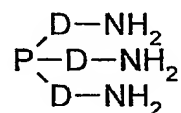


dans laquelle A, R₁, R₂, X et m sont ceux définis précédemment, en présence d'un composé initiateur de polycondensation.

L'initiateur de polycondensation peut être de l'eau, un acide minéral ou carboxylique et/ou
5 une amine primaire. Ce composé est ajouté avantageusement pour obtenir une concentration pondérale comprise entre 0,5 et 5 % en poids par rapport au mélange total.

A titre d'exemple, le composé polyfonctionnel de formule (V) peut être choisi dans le groupe comprenant le composé 2,2,6,6-tétra-(β-carboxyéthyl) cyclohexanone, le composé
10 diaminopropane - N,N,N',N' acide tétraacétique, les triamines commercialisées sous le nom JEFFAMINES T®, et obtenues par réaction de l'oxyde de propylène sur le triméthylol propane ou le glycérol et amination des extrémités hydroxydes.

Ces triamines sont commercialisés sous le nom commercial JEFFAMINES T® par la
15 société HUNTSMAN, et ont comme formule générale :



Dans laquelle :

- P représente un radical 1,1,1-triyle propane, ou 1,2,3-triyle propane, et
- D représente un radical polyoxyéthylénique.

20

La polycondensation peut être réalisée selon les conditions opératoires classiques de polycondensation des aminoacides ou lactames de formule (III) ou (IV), quand celle-ci est réalisée en absence du composé multifonctionnel de formule (V).

25 Ainsi, le procédé de polycondensation peut comprendre brièvement :

- un chauffage sous agitation et sous pression du mélange des monomères : composés de formule (III) et/ou (IV) et du composé de formule (V) avec l'initiateur (généralement de l'eau),
- un maintien du mélange à cette température pendant une durée déterminée, puis
30 décompression et maintien sous un courant de gaz inerte (par exemple de l'azote) pendant

une durée déterminée à une température supérieure au point de fusion du mélange pour ainsi continuer la polycondensation par élimination de l'eau formée.

5 Selon le procédé de l'invention, la durée du maintien sous gaz inerte, ou en d'autres termes de finissage de la polycondensation permet de déterminer et contrôler la concentration en chaînes polymériques de formule (I) dans le mélange polyamide. Ainsi, plus le temps de maintien sera long plus la concentration en chaînes polymériques de formule (I) sera élevée.

10 Il est également évident que la concentration en chaînes polymériques de formule (I) ou polyamide étoile est fonction de la quantité de composé multifonctionnel de formule (V) ajoutée dans le mélange.

15 Il est également possible, sans pour cela sortir du cadre de l'invention, d'ajouter au mélange de polycondensation d'autres monomères comprenant des fonctions susceptibles de former des fonctions amides pour ainsi obtenir des copolyamides ou polyamides modifiés. Des monomères diacides ou diamines pourront être ajoutés à une concentration pondérale inférieure à 20 % par rapport au mélange total.

20 En sortie de polycondensation, le polymère est refroidi avantageusement par de l'eau, et extrudé sous forme de jonc. Ces joncs sont coupés pour produire des granulés.

25 Pour éliminer les monomères non polycondensés, notamment dans le cas où un des monomères est du caprolactame, les granulés peuvent être lavés à l'eau puis séchés sous vide.

Le polymère obtenu peut être mis en forme selon les techniques habituelles de moulage, extrusion ou filage pour produire des pièces moulées, films ou fils.

30 D'autres polymères tels que des polyamides, comme par exemple des polyamides linéaires peuvent être ajoutés à la matrice à base de polyamide. Tous les polyamides peuvent être utilisés pour la réalisation de l'invention, par exemple les polyamides du type de ceux qui sont obtenus par polycondensation d'une diamine avec un diacide carboxylique, tel que le

polyamide 66, ou les polyamides du type de ceux qui sont obtenus par polycondensation des aminoacides ou lactames, tel que le polyamide 6. On préfère tout particulièrement le polyamide 6, le polyamide 11, le polyamide 12, les copolyamides 6/6.6, et 6/6.36, les mélanges et copolymères à base de ces polyamides ou copolyamides.

5

Comme le polyamide étoile conforme à l'invention présente un indice de fluidité à l'état fondu plus élevé que les polyamides linéaires connus, pour des masses moléculaires et des propriétés mécaniques similaires, la composition chargée peut être injectée plus facilement dans un moule, c'est-à-dire à des cadences plus élevées. Elle permet également d'obtenir
10 un remplissage plus homogène et complet des moules, notamment quand ceux-ci ont une forme complexe.

La présente invention concerne également un article comprenant au moins une matrice à base de polyamide étoile et un système d'ignifugation, tels que définis précédemment.

15

La présente invention convient particulièrement pour la fabrication d'articles utilisés dans le domaine de l'automobile, de la connectique électrique ou électronique tels que des éléments de disjoncteurs, interrupteurs, connecteurs ou analogues.

PARTIE EXPERIMENTALE

1) Exemples de réalisation de composition selon l'invention

Les composés utilisés sont les suivants :

- PA 6 : PA 6 ayant une viscosité index de 140 (ISO 307, acide formique), et Mn 17600 (GPC), vendu par Rhodia, France ;
- PA 66 : PA 66 ayant une viscosité index 140 (ISO 307, acide formique), et Mn 17600 (GPC), vendu par Rhodia, France ;
- PA B : PA 6 étoile obtenu par copolymérisation de lactame de formule (IV) avec 0,3-1 % en moles de composé polyfonctionnel de formule (V) comprenant au moins trois groupes amine ou acide carboxylique. Le polymère possède un MFI 30-45 g/10' (275°C/325g), et Mn 16000-18000 (GPC) ;
- SI : le système d'ignifugation comprend un composé F1 de formule (VI) dans lequel $R_6=R_7$ =éthyle, M=aluminium et Z=3 ; et un composé F2 : polyphosphate de mélamine. Le rapport en poids des composés F1 et F2 est respectivement de 3 :2.
- Fibres de verre CS123D-10C (Owens Corning Fibreglass, Belgium) ;
- Melem : Delamin® 450 (Delacal, England) ;
- Borate de zinc: Firebrake® ZB (US Borax, USA) ;
- Calcium stéarate (Faci, Italy).

Les compositions sont préparées par mélange des composants dans des proportions indiquées dans les exemples, sur une extrudeuse double-vis Werner & Pfleiderer ZSK 30, ayant une vitesse de vis de 250 rpm et une sortie de 15 Kg/h. Des températures d'à peu près 240°C sont utilisées pour le PA6. Des températures d'à peu près 270°C sont utilisées pour le PA66.

Les fibres de verre et les composés minéraux sont ajoutés au mélange à la gorge de l'extrudeuse.

Les granules sont séchés et moulés sur une machine de moulage par injection Arburg 320 M500-210 à une température de 240°C (PA6 et PA branchés) ou de 270°C (PA66) et ensuite moulés à 80°C.

2) Propriétés des compositions de l'invention

Les propriétés sont déterminées sur des éprouvettes, selon les méthodes suivantes :

La résistance à la flamme est mesurée selon le test UL-94 ("Underwriters Laboratories").

- 5 Ce test est réalisé avec des éprouvettes d'épaisseur de 1,6 mm et 0,8 mm, après conditionnement de 48 heures à 50 % RH (humidité relative) et 168 heures à 70°C. Le résultat est codifié comme suit :

- N.C.: non classé (ignifugation faible)
- V-2 : le temps moyen de combustion est inférieur à 25 secondes, le temps de combustion maximum est inférieur à 30 secondes (auto-extinction) ; goutte de polyamide enflammant le coton
- 10 - V-1 : temps moyen de combustion est inférieur à 25 secondes, le temps de combustion maximum est inférieur à 30 secondes (auto-extinction) ; pas d'inflammation du coton par la goutte
- 15 - V-0 : temps moyen de combustion est inférieur à 5 secondes, le temps de combustion maximum est inférieur à 10 secondes (auto-extinction) ; pas d'inflammation du coton

	V0	V1	V2
Temps de combustion max (s)	10	30	30
Temps de combustion moyen (s)	5	25	25
Inflammation du coton par goutte	non	non	oui

Les temps de combustion du composé lors du test UL-94 sont mesurés en secondes.

- 20 La résistance au fil incandescent (GWT) est mesurée selon la norme IEC 695-2-1 sur des éprouvettes d'épaisseur de 1,5 mm et 1.0 mm. Les résultats à différentes températures sont classifiés comme suit :

PI	Pas d'inflammation ou pas d'inflammation soutenue.
passee	Inflammation durant l'application du fil incandescent mais auto extinction dans les 30 secondes après enlèvement dudit fil incandescent. Pas de goutte enflammée.
échec	Inflammation durant l'application du fil incandescent et pas d'auto extinction dans les 30 secondes après enlèvement dudit fil incandescent, ou formation de gouttes enflammées.

Les propriétés mécaniques sont déterminées selon les méthodes suivantes :

- Résistance aux chocs CHARPY selon la norme ISO 179\1eA et ISO 179\1eU.
- Fluidité en fondue (MFI) mesurée à 275°C selon la norme ISO 1133. MFI du PA
- 5 Branché est obtenu à 235°C.
- L'indice de résistance au cheminement (PTI) selon la norme IEC112.

Les propriétés des compositions réalisées précédemment sont rassemblées dans le tableau 1.

10

Le tableau 1 ci-dessous montre les résultats comparatifs dans lesquels le système d'ignifugation SI décrit précédemment est testé comme seul ignifugeant dans différentes compositions de polyamide, en présence de 30 % en poids de fibres de verre (GF) et 0,25 % en poids de calcium stéarate, par rapport au poids total de la composition. Ainsi, le

15 polyamide (branché, 6 ou 66) représente approximativement 55 % en poids, par rapport au poids de la composition.

Tableau 1

		Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3
Polyamide	%	PA Branché 55	PA 6 55	PA 66 55
SI	%	15	15	15
Calcium stéarate	%	0,25	0,25	0,25
Fibres de verre CS 123D-10C	%	30	30	30
Charpy ISO (entaillé)	kJ/m ²	9,4	8,9	8,3
Charpy ISO (non-entaillé)	kJ/m ²	71	67	69
MFI (275°C, 2.16 kg)	g/10	15,6	10,4	6,9
PTI 500V		passee	passee	échec
UL94 1.6mm		V0	V0	V0
Tps Combustion (Maximum / Moyen)	s	5/3,3	6/3,2	5/2,8
UL94 0.8mm		V0	V1	V0
Tps Combustion (Maximum / Moyen)	s	6/2,4	14/6,8	5/3,3
GWT 1.0 mm 960°C		passee	passee	échec
GWT 1.5 mm 960°C		passee	passee	passee
Perte de poids TGA isotherme, 300°C/N ₂				
5 minutes	%	0,10	0,45	0,85
10 minutes	%	0,40	1,00	1,55
15 minutes	%	1,05	1,55	1,90
Consistance de la couleur durant le moulage		bon	bon	mauvais

- En comparaison avec la composition de l'exemple 1 selon l'invention, celle de l'exemple 2 comparatif présente de mauvais résultats sur le test UL94 (0.8mm), et celle de l'exemple 3 comparatif présente de mauvais résultats sur le test GWT (1.0mm).

La stabilité thermique est comparée en mesurant la perte de poids par le procédé TGA isotherme à 300°C (température : 50°C à 300°C, avec 100°C/minute), effectué avec le TGA Perkin Elmer GA 7. La composition de l'exemple 1 avec le PA Branché est le plus stable avec la plus faible perte de poids. La composition de l'exemple 3 comparatif avec le PA66 est la moins stable avec la plus forte perte de poids.

La composition de l'exemple 3 comparatif présente également des rayures noires durant le moulage de spécimens minces.

Le tableau 2 ci-dessous montre des exemples comparatifs dans lequel le SI a été testé en présence d'autres additifs synergiques (composés inorganiques : zinc borate, composés azoté : melem) ainsi que 30 % en poids de fibre de verre (GF) dans des compositions à

base de PA Branchés. Les exemples 1, 4-7 comprennent 0,25 % en poids de calcium stéarate.

Tableau 2

		Exemple 1	Exemple 4	Exemple 5	Exemple 6	Exemple 7	Exemple 8
Polyamide Branchés	%	55	58	53	53	53	55
SI	%	15	12	12	12	10	15
Melem	%				5	5	
Firebrake ZB	%			5		2	
Calcium Stéarate	%	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	
Fibres de verre CS123-10C	%	30	30	30	30	30	30
Charpy ISO (entaillé)	kJ/m ²	9,3	9,8	7,6	8,3	8,0	9,2
Charpy ISO (non-entaillé)	kJ/m ²	72	77	57	68	59	69
MFI (235°C, 2.16kg)	g/10'	13,2	15,3	14,8	12,8	13,2	9,5
PTI 500V		passee	passee	passee	passee	passee	passee
UL94 1.6mm		V0	V0	V1	V0	V1	V0
Tps de combustion Max./Moyen	s	5/3,3	15/7,3	13/6,6	10/4,2	8/5,3	5/3,1
UL94 0.8mm		V0	NC*	NC*	V1	V2	V0
Ts de combustion Max./Moyen	s	6/2,4			13/5,4	12/6,8	9/4,8
GWT 1.0 mm	960°C	passee	échec	échec	échec	passee	passee
GWT 1.5 mm	960°C	passee	échec	échec	échec	passee	passee
GWT 1.0 mm	750°C	PI	passee	PI	échec	PI	PI
GWT 1.5mm	750°C	PI	passee	PI	PI	PI	PI

5 Note: NC* - échantillon brûlés après conditionnement 48h/50%RH.

L'exemple 4 montre la réduction des performances aux tests UL94 et GWT lorsqu'on a réduction du pourcentage du système d'ignifugation SI.

- 10 En partant du pourcentage de 12 % de SI (comme dans exemple 4), l'exemple 5 montre l'amélioration des résultats au GWT à 750°C par l'addition de borate de zinc et l'exemple 6 montre l'amélioration des résultats au test UL94 par addition de melem.

- 15 L'exemple 7 montre l'amélioration aux tests UL94 et GWT par la combinaison de borate de zinc et de melem avec une concentration de 10 % de SI.

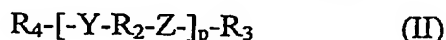
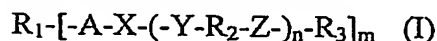
L'exemple 8 permet de démontrer que le calcium stéarate améliore la fluidité sans entraîner des effets négatifs sur les résultats aux tests UL94 et GWT.

Ainsi les compositions selon l'invention permettent d'obtenir des articles ayant un comportement mécanique très satisfaisant ainsi qu'une faible inflammation et une bonne ignifugation, par rapport aux articles obtenus à partir de compositions de l'art antérieur comprenant des polyamides linéaires.

REVENDICATIONS

1. Composition ignifugée comprenant au moins :

- a) une matrice polyamide à base de polyamide étoile comprenant des chaînes
5 macromoléculaires répondant aux formules suivantes:



dans lesquelles :

10 - Y est le radical : $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$ quand X et Z représentent le radical : $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$;

- Y est le radical : $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$ quand X et Z représentent le radical : $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$;

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ;

- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire
15 ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes ;

- R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone,

- R₃ et R₄ représentent indépendamment l'un de l'autre l'hydrogène et/ou un radical hydrocarboné comprenant un groupement :

20 $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$ ou $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$;

- R₅ représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 6 atomes de carbone ;

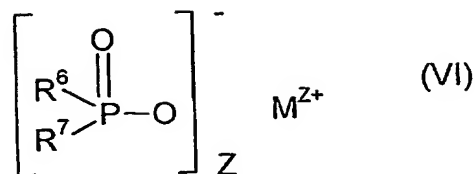
-m représente un nombre entier compris entre 3 et 8 ;

-n représente un nombre entier compris entre 100 et 200 ; et

25 -p représente un nombre entier compris entre 100 et 200 ; et

b) un système d'ignifugation comprenant au moins :

- un composé (F1) de formule (VI)



dans lequel :

- R₆ et R₇ sont identiques ou différents et représentent une chaîne alkyle linéaire ou branchée comprenant de 1 à 6 atomes de carbones et/ou un radical aryle;
- 5 - M représente un ion calcium, magnésium, aluminium et/ou zinc ;
- Z représente 2 ou 3 ; et
- un composé (F2) qui est un produit de réaction entre l'acide phosphorique et la mélamine et/ou un produit de réaction entre l'acide phosphorique et un produit condensé de la mélamine.

10

2. Composition selon la revendication 1, comprenant de 30 à 99 % en poids de polyamide étoile par rapport au poids total de la composition.

15 3. Composition selon la revendication 1 à 2, comprenant de 1 à 70 % en poids du système d'ignifugation, par rapport au poids total de la composition.

20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le radical R₁ est un radical choisi parmi le groupe cycloaliphatique, arylaliphatique, et aliphatique linéaire, le rapport massique entre le poids de chaînes polymériques de formule (I) et le poids total de chaînes polymériques de formules (I) et (II) étant compris entre 0,10 et 1.

25 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le radical R₁ est un radical aromatique, le rapport massique entre le poids de chaînes polymériques de formule (I) et le poids total de chaînes polymériques de formules (I) et (II) étant inférieur à 1, de préférence inférieur à 0,9.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que R₂ est un radical pentaméthylénique.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que R_1 représente un radical choisi parmi le radical cyclohexanontétrayle, le radical 1,1,1-triyle

propane, le radical 1,2,3-triyle propane et le radical : $\text{>N-CH}_2\text{-H}_2\text{C}\cdot\text{N}<$.

5

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que A représente un radical choisi parmi le radical méthylène, polyméthylénique et polyoxyalkylénique.

10 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que l'acide phosphinique du composé F1 peut être choisi parmi le groupe constitué par l'acide diméthyl phosphinique, l'acide éthylméthyl phosphinique, l'acide diéthyl phosphinique et l'acide méthyl-n-propyl phosphinique, ou leur mélange.

15 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le composé F2 peut être choisi parmi le groupe constitué par le polyphosphate de mélamine, polyphosphate de mélam, et polyphosphate de mélem, ou leur mélange.

20 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0 à 80 % en poids de charges de renfort par rapport au poids total de la composition.

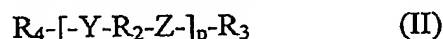
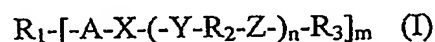
25 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que ladite composition comprend des charges de renfort choisies parmi le groupe comprenant fibres de verre, des fibres de carbone, des fibres minérales, des fibres céramiques, des fibres organiques thermorésistantes comme les fibres en polyphthalamide et des charges minérales telles que la wollastonite, le kaolin, l'argile, la silice et le mica, et des nanocharges minérales telles que la montmorillonite et l' α -Zr phosphate, ou leurs mélanges.

30

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que ladite composition comprend des agents ignifugeants ou des agents synergiques au système d'ignifugation choisis parmi le groupe comprenant les composés inorganiques

et/ou des produits minéraux choisis parmi : les zéolites, la poudre de céramique, l'hydroxyde de magnésium, les hydrotalcites, les carbonates de magnésium et les autres carbonates alcalino-terreux, l'oxyde de zinc, le stannate de zinc, l'hydroxystannate de zinc, le phosphate de zinc, le borate de zinc, le sulfide de zinc, l'hydroxyde d'aluminium, le phosphate d'aluminium et le phosphore rouge, les composés organiques azotés appartenant à la classe des triazines telles que la mélamine ou ses dérivés comme le cyanurate de mélamine et des phosphates, polyphosphates et pyrophosphates de mélamine, les acides organo-phosphoreux et leurs sels.

- 10 14. Procédé de fabrication d'une composition ignifugée dans lequel on mélange au moins :
a) un polyamide étoile comprenant des chaînes macromoléculaires répondant aux formules suivantes:



15

dans lesquelles :

- Y est le radical : $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$ quand X et Z représentent le radical : $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$;

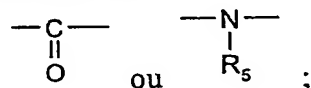
- Y est le radical : $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$ quand X et Z représentent le radical : $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$;

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ;

- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes ;

- R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone,

25 - R₃ et R₄ représentent indépendamment l'un de l'autre l'hydrogène et/ou un radical hydrocarboné comprenant un groupement :

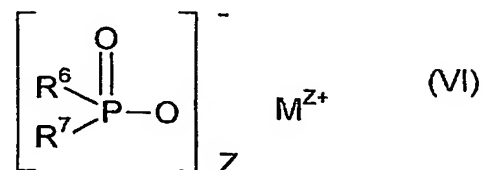


- R₅ représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 6 atomes de carbone ;

30 -m représente un nombre entier compris entre 3 et 8 ;

-n représente un nombre entier compris entre 100 et 200 ; et

- p représente un nombre entier compris entre 100 et 200 ; et
- b) - un système d'ignifugation comprenant au moins :
- un composé (F1) de formule (VI) :



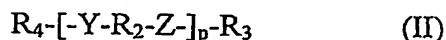
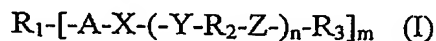
5 dans lequel :

- R₆ et R₇ sont identiques ou différents et représentent une chaîne alkyle linéaire ou branchée comprenant de 1 à 6 atomes de carbones et/ou un radical aryle;
- M représente un ion calcium, magnésium, aluminium et/ou zinc ;
- Z représente 2 ou 3 ; et

- 10 - un composé (F2) qui est un produit de réaction entre l'acide phosphorique et la mélamine et/ou un produit de réaction entre l'acide phosphorique et un produit condensé de la mélamine.

15. Article comprenant au moins comprenant au moins :

- 15 a) une matrice polyamide à base de polyamide étoile comprenant des chaînes macromoléculaires répondant aux formules suivantes:



20 dans lesquelles :

- Y est le radical : $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ \text{R}_5 \end{array}$ quand X et Z représentent le radical : $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ \text{O} \end{array}$;

- Y est le radical : $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ quand X et Z représentent le radical : $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ \text{R}_5 \end{array}$;

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ;

- 25 - R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes ;

- R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone,

- R₃ et R₄ représentent indépendamment l'un de l'autre l'hydrogène et/ou un radical hydrocarboné comprenant un groupement :



- R₅ représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 6 atomes de carbone ;

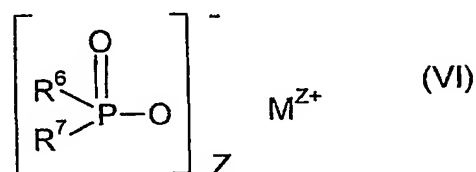
-m représente un nombre entier compris entre 3 et 8 ;

-n représente un nombre entier compris entre 100 et 200 ; et

10 -p représente un nombre entier compris entre 100 et 200 ; et

b) un système d'ignifugation comprenant au moins :

- un composé (F1) de formule (VI) :



dans lequel :

15 - R₆ et R₇ sont identiques ou différents et représentent une chaîne alkyle linéaire ou branchée comprenant de 1 à 6 atomes de carbones et/ou un radical aryle;

- M représente un ion calcium, magnésium, aluminium et/ou zinc ;

- Z représente 2 ou 3 ; et

20 - un composé (F2) qui est un produit de réaction entre l'acide phosphorique et la mélamine et/ou un produit de réaction entre l'acide phosphorique et un produit condensé de la mélamine.